云 南 植 物 研 究 6（1）：118—120，1984
Acta Botanica Yunnanica

珠子参叶的三萜皂甙成分

杨崇仁　伍明珠　周 俊
（中国科学院昆明植物研究所）
森田俊信　笠井良次　田中治
（日本广岛大学医学部）

SAPONINS OF LEAVES OF PANAX JAPONICUS C.A.MEYER VAR. MAJOR (BURK.) WU ET FENG

Yang Tsungren, Wu Mingzhu and Zhou Jun
(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*)
Toshinobu Morita, Ryoji Kasai and Osamu Tanaka
(*School of Medicine, Hiroshima University, Japan*)

珠子参（*Panax japonicus* C.A.Meyer var. *major* (Burk.) Wu et Feng）是五加科人参属植物，产于东喜马拉雅至我国西部山区。在云南西北部海拔3000—4000米的亚高山针叶林和落叶阔叶林下可呈片生长。民间用其根茎治疗跌打损伤、筋骨疼痛、毒蛇咬伤，及止咳祛痰、止血等。最近，我们从珠子参根茎中分离到七个皂甙成分，经鉴定其中五个为已知化合物，即：人参甙（ginsenoside）Ro（9）、竹节参甙（chikusetsusaponin）Ⅳa（10）、20-O-葡萄糖基-人参甙R_f（20-O-gluco-ginsenoside Rf）（5）、人参甙（ginsenoside）R_d（4）及三七甙（notoginsenoside）R_2（6）。两个为新的皂甙即：珠子参甙（majoroside）R_1（7）和R_2（8）。其中，以齐墩果烷型的人参甙R_o及竹节参甙Ⅳa含量最高[1]。作为人参属植物系统研究的一个部分，本文简报珠子参叶的皂甙成分。

云南丽江产珠子参叶按常法提取粗皂甙，经正相和反相柱层析分离，得到四个皂甙成分。经与已知样品对照，测定^{13}C核磁共振谱，乙酰化物的电子轰击质谱、水解、部分水解以及薄层层析Rf值等证明为人参甙（ginsenoside）R_d（4）（得率为0.70%）、R_{b3}（2）（得率为0.30%）、R_{b1}（1）（微量）及R_c（3）（微量）。

值得注意的是，珠子参叶中分离到的四个成分均为达马烷型四环三萜皂甙，其甙元亦均为20（s）-原人参二醇（20（s）-protopanaxadiol），这与其根茎中的皂甙成分有显著的差异，而与三七地上部分（叶、花、果）的皂甙成分相似[2、3]。同时，珠子参

本文于1983年7月2日收到。

叶中人参甙R_d的高含量存在，是迄今研究过的人参属植物中所罕见的。药理实验表明人参甙R_d具有蛋白质合成促进作用以及降低胆固醇、促进皮质类固醇的分泌等作用[4]。因此，珠子参叶的皂甙成分对于药物资源的合理利用，以及人参属植物的化学分类都是有意义的。

	R_1	R_2	R_3
人参甙R_{b1}（1）	-glu²—¹glu	-glu⁶—¹glu	-H
人参甙R_{b3}（2）	-glu²—¹glu	-glu⁶—¹xyl	-H
人参甙R_c（3）	-glu²—¹glu	-glu⁶—¹ara(f)	-H
人参甙R_d（4）	-glu²—¹glu	-glu	-H
20-O-葡萄糖-人参甙R_f（5）	-H	-glu	-O-glu²-¹glu
三七甙R_2（6）	-H	-H	-O-glu²-¹xyl

珠子参甙R_1（7）　R＝-O-glu²-¹glu

珠子参甙R_2（8）　R＝-O-glu²-¹xyl

	R_1	R_2
人参甙Ro（9）	-gluUA²-¹glu	-glu
竹节参甙IVa（10）	-gluUA	-glu

glu＝β-D-葡萄吡喃糖　　xyl＝β-D-木吡喃糖

ara(f)＝α-L-阿拉伯呋喃糖　　gluUA＝β-D-葡萄吡喃糖醛酸

实验部分

一、皂甙的提取和分离

云南丽江产的珠子参叶161克用石油醚加热回流充分脱脂后，以甲醇提取，甲醇提取物蒸干后溶于水中，用水饱合的正丁醇萃取，共得17.9克粗皂甙（得率为11.1%）。取9.2克以硅胶柱层析分离，氯仿：甲醇：水系统洗脱，以薄层层析指导冲洗。各收集部分分别用硅胶柱层析（氯仿：甲醇：水或正丁醇：醋酸乙酯：水系统洗脱）或Lobar-Rp-8 反相低压柱层析（E. Merke)(70%甲醇洗脱）纯化，得人参甙R*d*(4)、Rb_3(2)，Rb_1（1)和R*c*（3）

二、各皂甙的鉴定

1.水解：各皂甙约2—5毫克以10%盐酸在二氧六圜：水（1：1）中封管加热水解二小时，产物于室温下氮气吹干，与已知单糖对照薄层层析〔氯仿：甲醇（9：1）展开〕，残余物加入数滴三甲基硅咪唑，于水浴上封管加热二小时，产物加水稀释后，以正已烷提取，提取物在室温下用氮气吹干后按常法用气相色谱检查鉴定单糖（气相色谱条件：JEOL JGC-20K色谱仪，chromsob W填充柱，固定相SE-30，柱温180°C，氢火焰检测器）。

2.^{13}c 核磁共振谱：各皂甙分别用JEOL PFT-100波谱仪于25.15MHz 以重氢吡啶为溶剂测定^{13}C核磁共振谱，各碳化学位移值与已知样品的谱图对照完全吻合。

3.电子轰击质谱：各皂甙约1—2毫克加数滴醋酐和吡啶封管后于水浴上加热二小时，反应物于室温下氮气吹干进行质谱测定，质谱仪为JEOL 01-SG-2型仪。其谱图各碎片离子峰与已知皂甙乙酰化物的质谱相一致。

4.部分水解：各皂甙用50%醋酸于水浴上加热水解四小时，加水稀释后用正丁醇提取，提取物用硅胶柱层析纯化后薄层检查Rf值均一致，并与已知次甙一致。^{13}C核磁共振谱及乙酰化物电子轰击质谱亦与已知次甙相吻合。水层用Amberlite MB-3 中和后减压蒸干，按前述方法薄层层析和气相色谱检查单糖。

参考文献

〔1〕 Morita, T. et al., 1982: *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo) 30 (12): 4341.
〔2〕 Taniyasu, S. et al.,1982: *Planta Medica* 44(2): 124.
〔3〕 Yang, T. R. et al., 1983: *Phytochem.* 22 (6): 1473.
〔4〕 大浦彦吉等，1982: 药用人参—研究及其进展。日本共立出版株式会社。